Herrn Dr. Albrecht

Lane Medical Library

UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DIE

ZERSETZUNG VON GELATINE UND EIWEISS

DURCH DIE GEFORMTEN PANKREASFERMENTE BEI LUFTAUSSCHLUSS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

EINER

HOHEN MEDICINISCHEN FACULTÄT ZU BERN

VORGELEGT VON

JULES JEANNERET.

VON DER FACULTÄT GENEHMIGT AUF ANTRAG

VON

PROF. DR. **VALENTIN.**

BERN, MÄRZ 1877.

DER DEKAN: DR. QUINCKE,
PROF. DER INNEREN MEDICIN.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1877.

UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DIE

ZERSETZUNG VON GELATINE UND EIWEISS

DURCH DIE GEFORMTEN PANKREASFERMENTE
BEI LUFTAUSSCHLUSS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

EINER

HOHEN MEDICINISCHEN FACULTÄT ZU BERN

VORGELEGT VON

JULES JEANNERET.

VON DER FACULTÄT GENEHMIGT AUF ANTRAG

VON

PROF. Dr. **VALENTIN.**

BERN, MÄRZ 1877.

DER DEKAN: Dr. QUINCKE,
PROF. DER INNEREN MEDICIN.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1877.

SEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN Dr. M. von NENCKI

PROFESSOR DER PHYSIOLOGISCHEN CHEMIE

IN BERN

HOCHACHTUNGSVOLL GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Nachdem Herr Prof. Nencki eine lange Versuchsreihe zur Feststellung der Zersetzungsprodukte von Gelatine und Eiweiss durch Pankreas bei Luftzutritt[1]) abgeschlossen hatte, übernahm ich auf seine Veranlassung hin nach einigen Vorarbeiten die Untersuchung der Frage, ob der nämliche Fäulnissprocess auch bei Ausschluss der atmosphärischen Luft durch die geformten Pankreasfermente verursacht wird.

Da nämlich Pasteur[2]), wie sich aus den letzten Publikationen ergiebt, erwiesen hat, dass die Hefe auch bei Ausschluss der Luft wachsen könne und er die Gährung als eine Folge des Lebens ohne freien Sauerstoff betrachtet, lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung die anderen geformten Fermente stickstoffhaltigen Körpern gegenüber verhalten. Man versprach sich um so mehr davon, als nach Pasteur die Hefe das Maximum ihrer chemischen Wirksamkeit auf ihre Substrate entwickelt, wenn ihr ein Minimum freien Sauerstoffs zur Verfügung steht und umgekehrt[3]) und die Einwirkung von Bacterien auf Proteïnstoffe wie diejenige der Hefe auf Zucker biologisch der gleiche Process ist.

Bei der Gährung des Zuckers erfolgt jedoch, chemisch betrachtet, nur eine molekulare Umlagerung der Elemente im Sinne der Alkohol- und Kohlensäurebildung, abgesehen von den geringen Mengen Glycerins, der Bernsteinsäure, Cellulose u. s. w. Die Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen aber lieferte an der Luft

---

[1]) Bern 1876, Commiss.-Verlag J. Dalp (Festschrift).

[2]) Etudes sur la bière 1876, S. 261.

[3]) Comptes-rendus de l'Académ. 1875.

in grosser Menge Produkte, welche auf Oxydations- und Reductionsprocesse schliessen lassen, so dass die Entstehung einfacherer Verbindungen hier durch Umtausch gewisser Elemente mit denjenigen anderer Medien der Luft oder des Wassers zu erklären war. Sollte dies auch bei Ausschluss der Luft der Fall sein, oder liess sich ein Unterschied zwischen diesem und dem bei Luftzutritt sich abwickelnden Vorgang nachweisen?

Aber auch aus anderen Gründen war es in hohem Maasse wünschenswerth, das Verhalten der geformten Pankreasfermente gegenüber den Nahrungsstoffen zu untersuchen. Nachdem es als erwiesene Thatsache zu betrachten ist, dass die Zersetzung der Nahrungsstoffe im Darmrohr der Thiere zum Theil durch die nach dem unteren Theil des Darmes immer stärker ausgebildeten geformten Fermente[1]) bedingt wird und es aus den Analysen von Ruge[2]), Marchand und Chevreul[3]) bekannt ist, dass gewöhnlich schon im Dünndarm, vollends aber im Dickdarm der Sauerstoff fehlt, war es von Interesse, zu erfahren, wie die Fäulniss bei Ausschluss dieses Gases auch ausserhalb des Organismus sich gestaltet, um so eine genauere Einsicht in die Fäulnissprocesse des Darmrohres zu gewinnen.

Von chemischen Untersuchungen über die Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen durch geformte Fermente und bei Ausschluss der Luft ist bisher äusserst wenig publicirt worden, trotzdem dieses Thema auf's Innigste mit der so vielfach ventilirten Frage der Entstehung niedrigster Organismen zusammenhängt. Was in der Literatur zu finden ist, bezieht sich fast ausschliesslich auf die Untersuchung der Fäulnissgase.

So analysirte Hüfner im Verlauf seiner eingehenden Arbeiten über ungeformtes Pankreasferment[4]) auch die

---

[1]) Nencki's Festschrift, S. 36.
[2]) Gautier, chim. phys. **1**, 426 u. 435.
[3]) Valentin, Grundzüge der Physiol. IV. Aufl. S. 92.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. v. Kolbe, **11**, N. F. 1875, S. 55.

Fäulnissgase des Fibrins und beweist, dass die Bacterien keiner Luft zu ihrer Weiterentwicklung bedürfen[1]).

Kunkel[2]) und auch Gréhant[3]) beschäftigen sich ebenfalls mit den bei der Fäulniss von Fibrin gesammelten Gasen, worauf ich noch später zurückkommen werde.

Von Brendecke's Untersuchungen giebt Gerhard[4]) eine kurze Notiz; derselbe soll auch die festen Produkte der Fäulniss von Fibrin bei Luftabschluss berücksichtigt haben, doch war es mir nicht möglich, seine Originalarbeit zu Gesicht zu bekommen.

Nach vielen Versuchen, einen Apparat zur Herstellung des Luftabschlusses einzurichten, wurde folgendes Verfahren gewählt und als einfachstes und bestes auch bei sämmtlichen Versuchen in Anwendung gezogen:

Ein $1^1/_2$ oder 2 Liter fassender Glaskolben wurde mit einem sehr genau passenden, einfach durchbohrten, neuen Kautschukpfropfen fest verschlossen, durch welchen eine nach abwärts 2 Mal in rechtem Winkel gebogene Glasröhre so durchgeführt war, dass ihr kürzerer Anfangstheil sich genau im Niveau der unteren Pfropfenfläche befand. Das untere längere Endstück der Röhre reichte etwa bis zum Anfang des unteren Kolbendrittels und war mittelst eines Stückes Kautschukröhre mit einem kurzen, unten gekrümmten Ansatz von Glas verbunden, dessen offenes Ende nach oben gerichtet war.

Die Beschickung des Apparates geschah wie folgt: Die schon längere Zeit hindurch gekochte, eben bereitete Lösung (von Gelatine oder Zucker) wird in den Kolben gebracht und nimmt $^3/_4$ seines Raumes ein, der Pfropfen wird fest aufgesetzt, während das untere Ansatzstück der Röhre in eine grössere, mit destillirtem, fortwährend in Kochen erhaltenem Wasser gefüllte Schale taucht. Der Kolbeninhalt wird auf dem Sandbad in Kochen versetzt und eine halbe Stunde in wallendem Sieden erhalten, so

[1]) Journ. f. prakt. Chem. v. Kolbe, Bd. **13**, N. F. 1876, S. 475.
[2]) Verhandlungen d. phys. med. Ges. Würzburg N. F. **8**, S. 134.
[3]) Gazette médic. de Paris 1874.
[4]) Org. Chemie Bd. **4**, S. 493.

dass die Luft aus dem Kolben durch die Röhre entweicht und durch Wasserdämpfe ersetzt wird. Hierauf wird die Flamme unter dem Kolben entfernt, und allmählich ersetzt das kochende Wasser der Schale das durch Condensation der Dämpfe entstandene Vacuum vollständig. Wenn der Apparat luftdicht schliesst, so ist bei gelungenem Versuche keine einzige Luftblase, weder im Kolben, noch in der abführenden Röhre zu sehen. Bis zur gehörigen Abkühlung des Kolbens (was bei der Gelatine erst nach mehreren Stunden erfolgt) wird das Wasser in der Schale natürlich in Kochen erhalten. Nun werden von einer ganz frischen, noch alkalisch oder neutral reagirenden Pankreasdrüse vom Ochsen kleine Stückchen aus dem innersten Theile des Kopfes, unter sorgfältiger Vermeidung vom Fett, mit der Scheere ausgeschnitten und ein kleiner ausgeglühter Porcellantiegel damit gefüllt. Die Drüse (6,0 Grm.) übergoss ich sodann im Tiegel mit kochend heissem Wasser, um die etwaigen Lücken zwischen den einzelnen Stückchen auszufüllen. Die Kautschukverbindung der abführenden Röhre hielt ich hierauf mit einer Péan-schen Sperrpincette fest zusammengedrückt, hob den Pfropfen aus dem Kolben, ohne dass ein einziger Tropfen die Röhre verlässt, und liess schnell den gefüllten Tiegel in die Flüssigkeit herunter. Man füllt den vor dem Lüften vom Pfropfen eingenommenen Theil des Kolbenhalses bis zum Ueberlaufen mit siedend heissem Wasser und setzt Pfropfen sammt Röhre wieder auf, während die Sperrpincette gleichzeitig entfernt wird. Das überflüssige Wasser tritt zur abführenden Röhre heraus. Man bringt es bei einiger Sorgfalt leicht dazu, dass auch nicht die Spur Luft eintritt: der Inhalt des Kolbens und seines Abführungsrohres bildet eine einzige homogene Flüssigkeitssäule. Den Kolben brachte ich, auf einem Strohkranz gelagert, in einen gegen 10 Liter fassenden, als Wasserbad dienenden eisernen Topf, dessen Wasser Tag und Nacht einer Temperatur von 35 — 40° ausgesetzt ist. Das Endstück der Röhre ward dagegen zur Erzielung eines hermetischen Verschlusses permanent unter Quecksilber gehalten.

In den ersten 24 Stunden nach Zusatz des Pankreas tritt gewöhnlich die erste Gasentwicklung im Kolben ein und zwar geht sie offenbar von der Drüse aus, da diese in toto den Tiegel verlässt, emporsteigt und fortan beständig unter dem Pfropfen bleibt. Dabei ist sie in Eiweiss- und Zuckerlösungen schön hellgelb, sieht aber in Gelatinelösung schmutzig schwärzlich, wie pigmentirt aus. Die Flüssigkeit wird allmählich aus der Röhre verdrängt und sammelt sich aussen über dem Quecksilber an, so dass schliesslich das ganze abführende Rohr nur noch von den entwickelten Gasen eingenommen wird. Dies der gewöhnliche Verlauf bei Eiweiss, Rohrzucker- und Milchzuckerlösungen, wenn nicht etwa die durch die heftige Gasentwicklung mitgerissene Drüse die Röhre verstopfte und — Nachts — der Kolben durch den stark erhöhten inneren Druck gesprengt wurde. Bei der Gelatine trat die erste Gasentwicklung gewöhnlich etwas später ein, nach 2 Mal 24 Stunden im Mittel, was vielleicht dadurch bedingt war, dass die ganze Gelatinesäule des Ableitungsrohres, welches natürlich der Temperatur des Wasserbades nicht unterworfen war, aber doch längs der äusseren Wand des eisernen Topfes verlief, erstarrte, so dass sogar das Quecksilber anfing zurückzusteigen. Traten dann die ersten Gasblasen auf, so waren sie unter einem bedeutend stärkeren Druck, wurden vielleicht zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt und so schien der ganze Process bedeutend verzögert den anderen Substanzen gegenüber. Ich betone den Umstand, dass der Boden des Kolbens springt, während der Kautschukpropfen fest in seinem Halse sitzen bleibt, weil ich darin, wie im Zurücksteigen des Quecksilbers eine Garantie für diesen Verschluss sehe. Da mir in Folge des erwähnten Umstandes mehrere Kolben sammt Inhalt zu Grunde gingen, suchte ich die fest gewordene Gelatine in der Röhre durch zeitweiliges Erhitzen mit einer Gasflamme flüssig zu erhalten, bis zum ersten Zeichen der Zersetzung, d. h. mit der eintretenden Trübung die Gelatine auch leichtflüssig zu bleiben begann.

A. Analyse der Zersetzungsprodukte von Gelatine bei Luftabschluss.

Zu diesen Versuchen verwendete ich Gelatine I. Qualität aus Höchst, wie Herr Prof. Nencki. Nach seinen Analysen ergiebt sie 16,97 % Wasser, nachdem sie bis zum constanten Gewicht einer Temperatur von 115° ausgesetzt worden; ferner liefert sie getrocknet 1,62 % Asche. Der Eiweissgehalt des Pankreas wird auch zu 15 % berechnet. Bei der quantitativen Bestimmung werden diese Zahlen natürlich nach Wägung der Gelatine in Abzug gebracht. Die Analysen wurden ebenfalls nach den Angaben von Nencki ausgeführt:

Nach beendigter Digestion wurde die Flüssigkeit in eine circa 5 Liter fassende Retorte gebracht; der Tubulus derselben war durch einen Kautschukpfropfen mit einer in die Flüssigkeit tauchenden Glasröhre verschlossen und deren oberes Ende durch ein Stück Kautschukröhre mit dem Trichter verbunden, auf welchem eine heisse Barytlösung filtrirt wurde. War die letzte Portion der Lösung auf dem Filter, so wurde das Kautschukrohr fest zusammengeschnürt und mit einem Glaspfropfen verschlossen. Alles bei der Destillation entweichende NH_3 fing man in der Vorlage durch HCl auf. Vom gemessenen Destillat wurden gewöhnlich 5 Cct. zur Platinbestimmung verwendet, der Rest zur Trockne eingedampft und das erhaltene NH_4Cl mit absolutem Alkohol ausgezogen, um etwaige organische Basen zu isoliren.

Der im Retortenrückstand befindliche Niederschlag von $BaCO_3$ ward auf ein Filter gebracht, getrocknet, gewogen und die CO_2 daraus bestimmt, das Filtrat dagegen zur Beseitigung des Baryts mit H_2SO_4 versetzt, filtrirt und nochmals, zur Gewinnung der Fettsäuren, destillirt. Das saure, wasserhelle Destillat neutralisirte ich, nach Titrirung mit einer Normalnatronlauge von 0,2884 Gehalt an Na in 20 Cct., dampfte ein bis zur Bildung der Krystall-

haut, später noch bis zur Trockne und bestimmte die einzelnen Fettsäuren, wie bei jedem Versuch angegeben wird. Im NH_3 und säurefreien Rückstand befanden sich nur noch Glycocoll, Leucin je nach den angewandten Substanzen und der Rückstand mit den Peptonen. Von 5 mit Gelatine ausgeführten Versuchen konnte bei 3 die quantitative Bestimmung vorgenommen werden.

I. Versuch. 30. October 1876 Abds. Dauer: 3 Tage.

In 1500 Cc. Aq. dest. waren 150,0 Grm. Gelatine gelöst und 6,0 Grm. Pankreas zugesetzt worden. Tags darauf schwimmt Morgens 8 Uhr die Drüse oben und findet Gasentwicklung statt, doch nur im Kolben. Am 1. Nov. werden 38 Cct. Gas in 30 Minuten aufgefangen und bis auf $^1/_2$ Cct. durch KHO absorbirt. Am 2. Nov. fand ich den Kolben gesprungen, z. Thl. leer.

II. Versuch. 2. November Abds. Dauer: 11 Tage.

In 2000 Cct. Aq. dest. werden 200,0 Grm. Gelatine gelöst und 6,0 Grm. Pankreas hinzugesetzt = 164,27 Grm. trockner, aschefreier Proteïnsubstanz. Am 3. Nov. scheint die Gelatine in der Röhre erstarrt zu sein. Pankreas oben, doch findet erst am 3. Tage lebhafte Gasentwicklung statt. Die Gase riechen schon wie ein Gemisch von H_2S und CS_2 oder „nach faulem Kohl“; diese stinkenden Gase werden mit der CO_2 durch KHO absorbirt, beim Austreiben der CO_2 wieder frei. Durch Bleilösung längere Zeit hindurch geleitet, fällen sie daraus Schwefelblei. Während am 6. Nov. z. B. in 23 Minuten 65 Cct. Gas aufgefangen werden konnten, erhält man am 11. Nov. nur noch 40 Cct. in 45 Minuten und am 13. Nov. wird der Versuch unterbrochen.

Nach sorgfältiger Entfernung der oben schwimmenden Drüse mit dem Löffel werden 200,0 Grm. BaO_2H_2 auf angegebene Weise der nach Jauche intensiv riechenden Flüs-

sigkeit zugesetzt und destillirt, des heftigen Stossens wegen aber nur 3 Stunden hindurch. Das salzsaure Destillat betrug 760 Cct.; in 5 Cct. derselben fanden sich nach Herstellung und Glühen des Platinats 0,3765 Platin, entsprechend 0,05327 N oder in toto 9,832 NH_3, d. h. 5,98 % der angewandten Gelatine. Das nach Evaporation erhaltene Salz versetzte ich noch mit Alkohol absol., filtrirte vom Salmiak ab und erhielt nach Entfernung desselben eine braunschwarze Kruste, welche, in Natronlauge gelöst und mit Aether geschüttelt, nach Verdunsten des letzteren einige Tropfen einer grünlich gelben, nicht unangenehm collidinähnlich riechenden öligen Flüssigkeit (leider so wenig, dass eine Analyse unmöglich war) ergab.

Die Menge des lange gewaschenen, getrockneten $BaCO_3$, welcher in der Retorte gefällt worden war, betrug 76,4 Grm., entsprechend 17,06 Grm. CO_2 oder 10,38 % der getrockneten Gelatine.

Den überschüssigen Baryt entfernte ich mittelst 70,0 Grm. H_2SO_4 concentr. und mit doppelt so viel Wasser verdünnt, filtrirte und destillirte das klare hellgelbe Liquidum nochmals. Das Destillat betrug 2950 Cct. und waren davon 58,2 zur Neutralisation von 20 Cct. der bei diesen Versuchen immer in Anwendung gezogenen Normalnatronlauge (von 0,2884 Gehalt an Na) nöthig. Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die ganze Säuremenge, auf Buttersäure bezogen: 55,75 Grm. oder 33,93 %, auf Essigsäure bezogen: 38,12 Grm., entsprechend 23,205 % der Gelatine.

Hierauf wurde das Destillat mit Natronlauge neutralisirt und eingedampft; nach dem Filtriren der concentrirten Lösung krystallisirt plötzlich das Ganze zu einem dicken Brei, und mikroskopisch zeigen sich die für Natriumacetat charakteristischen abgestumpften Säulen. Dieses Salz brachte ich nach Auszug mit absolutem Alkohol auf ein Filter und analysirte es; die in Alkohol löslichen Salze werden zur Trockne eingedampft, durch H_2SO_4 zerlegt und die sich abscheidenden Säuren auf $CaCl_2$ getrocknet und fractionirt. Etwa 7 Cct. einer farblosen, nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit wurden zwischen 150° und

160° aufgefangen, lösten sich in gleichem Volumen Wasser und lieferten, in Guanamine umgewandelt, die charakteristischen Krystalle des Guanamins der normalen Buttersäure. Die niedriger und höher siedenden Fractionen entzogen sich, ihrer minimalen Quantität wegen einer weiteren Analyse.

Den letzten hellbraunen Rückstand neutralisirte ich genau; eingeengt krystallisirte dann bei Zusatz von Alkohol Glycocoll aus, wovon auf dem Filter 5,54 Grm. getrockneter Substanz gesammelt wurden, also 3,372 % der Gelatine. Die Lauge wieder mit H_2SO_4 behandelt und zu einem dicken Syrup eingedampft, liess nach 12tägigem Stehen in der Kälte mit grösster Sicherheit Leucin mikroskopisch nachweisen, doch konnte dasselbe nicht mehr von dem stark anhaftenden Syrup gereinigt werden. Auch nach längerem Stehen und bei wiederholter Behandlung mit H_2SO_4 liess sich aus dem bitter schmeckenden, braunen, die Peptonreaction gebenden Syrup nichts mehr gewinnen.

III. Versuch. 9. Novbr Mittags. Dauer: 19 Tage.

100,0 Grm. Gelatine = 82,58 trockner, aschefreier Substanz (Pankreaseiweiss mit berücksichtigt) werden in 1500 Cct. Aq. dest. gelöst und mit 6,0 Grm. Pankreas, direct einem eben verbluteten Kalbe in Ermangelung der Ochsendrüse entnommen, versetzt; die Drüse ist sehr fest, derb, vom Aussehen einer Ohrspeicheldrüse. Am 10. Nov. steht die Drüse oben, nach 2 Tagen sieht die Lösung trübe aus, aber erst am dritten beginnt die Gasentwicklung und am vierten können zum ersten Mal Gasproben aufgefangen werden. Drüse schwärzlich.

Am 28. Nov. wird der Versuch unterbrochen, die trübe, stechend riechende und alkalisch reagirende Flüssigkeit wird diesmal in 4 Flaschen vertheilt und mit gleichem Volumen Aether geschüttelt, um wo möglich die stinkende Base direct zu erhalten. Vom abdestillirten

Aether bleiben wieder nur wenige Tropfen eines harz-ölartigen Stoffes zurück, dessen höchst penetranter Geruch an Häringslake erinnert und auf einem sauer reagirenden, leichtflüssigen, wasserhellen Liquidum schwimmt. Der harzartige isolirte Stoff riecht, mit Natronlauge neutralisirt, entfernt nach Pfeffermünze, kann aber der geringen Quantität wegen, nach Bildung des Platinsalzes, wieder nicht analysirt werden. Das unter dem Harze befindliche Liquidum wandelte man in ein Barytsalz um; das weisse Salz entwickelte, mit H_2SO_4 versetzt, den Geruch nach Essig- und Valeriansäure.

In Anbetracht, dass wir auch auf diese Weise nur geringe Quantitäten der Substanz gewonnen hatten, kehrten wir wieder zu dem ursprünglichen Verfahren zurück:

Das nach Zusatz von BaH_2O_2 erhaltene salzsaure Destillat betrug 2300 Cct., wovon 10 Cct. einen Platinrückstand von 0,2231 hinterliessen, entsprechend 0,03156 Grm. N, oder für das Ganze 7,2607 Grm. N, resp. 8,81 Grm. NH_3 oder 10,676 % der Gelatine. Nach Auszug des getrockneten Salmiaks mit absolutem Alkohol erhielt ich noch einige Tropfen der mit Natronlauge einen Collidingeruch verbreitenden Substanz, leider wieder zu wenig, um ein Platinsalz darzustellen.

Im Retortenrückstand fanden sich 23,61 Grm. trocknen $BaCO_3$, entsprechend 5,27 Grm. CO_2 oder 6,38 %; das barythaltige Filtrat mit 35,0 Grm. H_2SO_4 neutralisirt, filtrirt und mit dem Waschwasser des Bariumcarbonats versetzt, ergab 2330 Cc. Destillat, wovon 98 Cc. die bekannte Normalnatronlauge (20 Cc.) zu neutralisiren im Stande waren. Wir erhalten somit für die Säuren folgende Werthe: 26,15 Grm. oder 31,67 % auf Buttersäure und 17,88 Grm. = 21,65 % auf die Essigsäure bezogen.

Das Ganze mit Natronlauge neutralisirte Destillat lieferte nach Extraction der anderen fettsauren Salze mittelst Alkohol 10,0 Grm. reines essigsaures Natron. Der Alkoholrückstand enthielt nur 2 Arten von Krystallen: hellgelbe Vollkugeln, aus radiär angeordneten, aber dicht

gedrängten Nadeln bestehend, und hexagonale dicke Tafeln, resp. Prismen. Durch H_2SO_4 frei gemacht, entstanden 15 Cct. eines braunen, öligen sauren Liquidums, welches getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Zwischen 120° und 160° gingen $^2/_3$ über und stellten sich als ein Gemisch von Essigsäure und Buttersäure heraus; zwischen 160° und 168° erhielt man $^1/_3$ des Ganzen als farblose, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit — Valeriansäure, wie die Rosetten der rhombischen Guanaminkrystalle ergaben.

Den sauren Retortenrückstand dampfte ich nach genauer Neutralisation mit $BaCO_3$ ein, bis sich die erste Krystallhaut darbot, dann fällte ich mit Alkohol, wobei Alles zu einem dicken Krystallbrei von längeren, zarten, rhombischen Tafeln mit abgerundeten seitlichen Ecken erstarrte. Das Filtriren wurde absichtlich unterlassen, die Substanz mit $CuCO_3$ gekocht und das filtrirte dunkelblaue Liquidum mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisirten schöne blaue, lange Büschel von Nadeln, die wie zwei gleichschenklige Dreiecke mit der Spitze gegen einander gekehrt sind. Unter dem Exsiccator getrocknet, betrug ihre Menge 9,627 Grm. Davon lieferten bei der Analyse 0,5257 Grm. 0,1803 CuO oder 0,144 Cu, entsprechend 27,39 %, während aus der Formel für Glycocollkupfer 27,66 % berechnet werden. Die Substanz war also Glycocoll. Aus dem Kupfersalz wurden 6,33 Grm. Glycocoll berechnet, wozu noch 1,0 Grm. aus der mit H_2S behandelten Mutterlauge herauskrystallisirte, im Ganzen also bei diesem Versuch 7,33 Grm. oder 8,88 % Glycocoll.

Trotz der mannichfachsten weiteren Bearbeitung der Mutterlauge des abfiltrirten Glycocolls wurde aus dem Rückstande nichts mehr erhalten; die Menge der Peptone konnte aber in Folge dieser weiteren Verarbeitung auch nicht mehr bestimmt werden. — Für diesen, so wie die weiteren Versuche ist dieser Umstand von untergeordneter Bedeutung, da diese Substanzen immer noch keinen ausgeprägten chemischen Charakter besitzen und

ihre Trennung von den unorganischen Bestandtheilen schwer ausführbar ist.

IV. Versuch. 27. December Abds. Dauer: 2 Tage.

Auf 3000 Cct. Aq. dest. kamen 200,0 Grm. Gelatine und 6,0 Grm. Pankreas. Am 28. Dec. findet sich Gasentwicklung im Anfangstheil der Röhre und unter dem Zapfen; bis Abends aber ist die Drüse noch nicht emporgestiegen. Als dies auch noch am 29. Dec. der Fall ist, wird der Kolben zur Untersuchung aus dem Wasserbad gehoben und der Boden desselben abgesprengt vorgefunden.

V. Versuch. 27. December Abds. Dauer: 16 Tage.

Es kamen 150,0 Grm. Gelatine und 6,0 Grm. noch warm zugesetzten Pankreas oder 123,43 Grm. trockner Substanz auf 2000 Cct. Aq. dest. zur Anwendung. Am 28. Dec. befindet sich die Drüse oben, die Gasentwicklung ist schwach und die in der Röhre befindliche Gelatine noch nicht ausgetrieben. Erst am 31. Dec. findet dieses statt; da der Gasdruck auf der Gasanstalt plötzlich stark vermehrt worden, steigt das Thermometer an diesem Nachmittag auf 51°. Von da an bleibt die Gasentwicklung sehr regelmässig.

Unterbrechung des Versuchs am 13. Januar 1877. Zusatz von 150,0 Grm. BaH_2O_2 und Destillation: salzsaures Destillat 1550 Cct. Davon geben 5 Cct. 0,2198 Platin, entsprechend 0,0311 Grm. N oder für das Ganze 9,6415 Grm. N, resp. 11,707 Grm., d. h. 9,485 % NH_3. Der Salmiak wurde wie früher eliminirt. Sein Aetherauszug lieferte wieder etwas mehr einer hellen, öligen, nach frischem Cacaopulver oder schwach nach Collidin riechenden Flüssigkeit, aus welcher ein Platindoppelsalz erstrebt, aber nicht erhalten wurde.

Die CO_2-Menge, aus 42,8 trocknen $BaCO_3$ berechnet, beträgt 9,559 Grm. und entspricht 7,744 % der gebrauchten

Gelatine. — Aus dem mit 65,0 Grm. H_2SO_4 neutralisirten Retortenrückstand lieferte das der Destillation unterworfene Filtrat 3040 Cc. einer die flüchtigen Fettsäuren enthaltenden Flüssigkeit. — 76,6 Cc. davon reichten aus, um 20 Cctm. der Normalnatronlauge zu neutralisiren, woraus sich für die Säuremenge folgende Zahlen berechnen lassen: auf Buttersäure bezogen 43,655 Grm. oder 35,368 %, auf Essigsäure dagegen 29,844 Grm. oder 24,18 %. Das neutralisirte und eingedampfte Destillat lieferte 12,18 Grm. trocknes, umkrystallisirtes Natriumacetat, von welchem eine Probe von 0,4041 Grm. 0,1581 Krystallwasser oder 39,12 % enthielt, während die Formel 39,70 % verlangt. Das trockne Salz, 0,2460 Grm., wandelte ich in Na_2SO_4 um und erhielt 0,2138 davon, entsprechend 0,06925 oder für 0,246 Acetat 28,15 % Na. Die Formel verlangt für essigsaures Natron 28,04 % Na. — Was vom Acetat durch absoluten Alkohol aufgenommen wurde, behandelte ich, nach Beseitigung des Alkohols, mit H_2SO_4. Das abgeschiedene rosaroth gefärbte Oel ward alsdann mit der Pipette auf $CaCl_2$-Stücke gebracht und getrocknet. Leider war die Menge eine zu geringe, als dass die einzelnen Säuren nach der Rectification isolirt analysirt werden konnten. Die dargestellten Guanamine aber waren diejenigen der normalen Butter- und Valeriansäure.

Der mit Baryt neutralisirte Retortenrückstand ergab, eingeengt und später mit Alkohol versetzt, zuerst nach längerem Stehen an der Kälte kein Glycocoll, sondern 1,32 Grm. eines weissen bitter schmeckenden Pulvers von glänzenden rhombischen Tafeln mit 2 abgerundeten seitlichen Ecken, wie Glycocoll. In das Kupfersalz umgewandelt, krystallisirten, aber in minimaler Menge, kleine Kugeln von radiär angeordneten, fast farblosen Nadeln; eine weitere Untersuchung darüber war unausführbar. Wahrscheinlich ist dies die nämliche Substanz, welche Nencki bei Luftzutritt erhielt, wenn das Glycocoll fehlte wie er es S. 17 der citirten Arbeit auseinandersetzt. — Als aber die Mutterlauge mehrere Wochen an der Kälte gestanden war, bildeten sich grössere rhombische Prismen

nach H_2SO_4-Zusatz aus, welche vom Syrup auf Filtrirpapier getrennt und getrocknet wurden. Durch Bleicarbonat fällte man daraus die H_2SO_4, behandelte das Filtrat noch mit H_2S und erhielt 2,5 Grm. Glycocoll = 2,03 %, aus welchen zur Vorsicht noch das charakteristische Kupfersalz dargestellt wurde. Später erhielt man noch dünne, rechteckige Tafeln aus dem braunen, dicken Syrup; sie erwiesen sich jedoch als unorganische Bestandtheile.

B. Analyse der Zersetzungsprodukte vom Eiweiss bei Luftabschluss.

Das hier angewandte Eiereiweiss enthielt, ebenfalls nach früheren Analysen von Herrn Prof. v. Nencki, „bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet 14,5 % Wasser und 5,46 % Asche, worunter namentlich NaCl, daneben phosphorsaure und kohlensaure Alkalien und alkalische Erden in geringen Mengen". — Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Produkte der Eiweisszersetzung durch Pankreas ist im Wesentlichen das gleiche, wie bei der Gelatine. Wo Abänderungen getroffen wurden, sind sie bei den Versuchen selbst angegeben.

VI. Versuch. 20. November Mitt. Dauer: 29 Tage.

Dazu dienten 150,0 Grm. Eiweiss, welches sechs Stunden lang bei 110° getrocknet wurde, 6,0 Grm. Pankreas von einem eben getödteten Ochsen und 1500 Cc. Aq. dest. Das Kochen des Eiweiss mit dem schon gekochten Wasser war hier wegen Gerinnung nicht möglich, und doch mussten wir den Kolbeninhalt möglichst luftfrei haben! Trotz aller Anstrengung konnte ich nur einen Ausweg finden: Der Kolben wurde mit dem gekochten Wasser bis zum oberen $^1/_3$ gefüllt, dasselbe so lange wie nöthig im Sieden erhalten, um ein vollständiges Vacuum zu erzeugen und dieses wie früher durch siedendes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten bis auf ca. 50° wurde der Pfropfen sammt Rohr bei wie bisher verhindertem Wasseraustritt

gehoben, etwas Wasser ausgegossen und durch das vorher also im Luftbade getrocknete, dann mit siedendem Wasser übergossene Eiweiss ersetzt; darüber kam noch das nöthige Wasser, welches, eben noch siedend, der Tiegel mit Pankreas noch zu passiren hatte. Das Uebrige verhielt sich ganz gleich, wie bei der Gelatine. Ich muss zugeben, dass gelöste Luft hier nicht so vollständig ausgeschlossen war, wie bei der Gelatine, doch war von freier Luft nichts sichtbar, weder im Kolben, noch im Rohr, und ein anderes Verfahren wohl nicht einzuschlagen.

Schon am 21. Nov. früh war die Gasentwicklung auch nach Aussen hin schon eine recht lebhafte; die ersten aufgefangenen Gasmengen (dies geschah wo möglich täglich) enthielten H_2 und CO_2, wie sich aus den späteren Tabellen ergeben wird, der Geruch nach H_2S war erst am Abend wahrzunehmen. Die Drüse befand sich oben und schwärzte sich auch bis zum Ende des Versuchs nicht; durch die reichliche Gasentwicklung war ein Schäumen der Flüssigkeit an der Oberfläche sichtbar und fand eine beständige Wanderung der Eiweissstückchen nach oben und unten statt. Während anfangs 34 Cctm. Gas in 32 Minuten zu erhalten waren, fing ich am Tage vor der Unterbrechung blos 30 Cctm. davon in 12 Stunden auf. Am 18. Dec. wurde der Kolben aus dem Wasserbade entfernt und mit der Analyse begonnen: Das trübe Liquidum stinkt intensiv „wie Leichenmageninhalt“, daneben nach Indol und wird zunächst zur Untersuchung, ob dieser Körper unter diesen veränderten Umständen, wie an der Luft entstehen kann, in 3 Flaschen vertheilt, mit gleichem Volumen Aether geschüttelt. Aus dem durch Destillation entfernten Aether erhielt ich ein wenig eines gelblichen, sauer reagirenden Liquidums (Valeriansäure?), auf welchem das Indol, etwa 0,5, als braunes Oel schwimmt.

Die heisse Lösung von 150,0 Grm. Baryt wird, unter Beachtung der früher erwähnten Cautelen, 7 Stunden lang mit dem Eiweiss destillirt. Das salzsaure, von in der Flüssigkeit gebliebenem Indol rosenroth gefärbte Destillat macht 1900 Cctm. aus. In 5 Cctm. finden sich nach Bildung

des Platinsalzes und Glühen 0,2026 Platin, entsprechend 0,02867 N oder 10,894 Grm. für das ganze Destillat, resp. 13,23 Grm. NH_3 oder 10,83 % für die 122,15 Grm. des trocknen, aschefreien Eiweisses. — Zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, liess der Salmiak im Alkoholrückstand eine braune Kruste zurück, welche, mit NaHO behandelt und mit Aether geschüttelt, wiederum ein nach Collidin riechendes öliges Liquidum in minimaler Menge lieferte.

Das in der Retorte zurückgebliebene Bariumcarbonat wog, bis zum constanten Gewicht bei 110° getrocknet, 28,74 Grm., woraus sich 6,42 Grm. oder 5,255 % CO_2 berechnen lassen. Wie früher neutralisirt (40,0 Grm. H_2SO_4), filtrirt und, so lange nöthig, gewaschen, lieferte die vom Bariumcarbonat abfiltrirte Lauge 2400 Cc. sauren Destillats, wovon 62 Cc. zur Neutralisation von 20 Cc. der Normalnatronlauge erforderlich waren, so dass sich 42,58 Grm. oder 34,858 % Buttersäure ergeben, oder 29,11 Grm. Essigsäure, d. h. 23,81 % des trocknen Eiweissquantum. Aus dem Destillate bildete ich die Natronsalze, und nachdem ich bis zum Beginn der Krystallisation eingedampt hatte, erstarrte eine butterweiche Masse von radiär angeordneten feinen Nadeln. Mikroskopisch konnte kein Acetat erkannt werden. Durch H_2SO_4 wurden die Säuren frei und bildeten 25 Cctm. eines öligen rothen Liquidums, welches stark nach Valeriansäure roch und mit $CaCl_2$ getrocknet ward. Die Säuren wurden 3 Mal einer fractionirten Destillation bei 710 Barometerstand unterworfen. Endlich wurden 4 Fractionen erhalten:

1) Unter 160° übergehend; etwa 8 Cc. werden in das Natronsalz verwandelt.
2) Zwischen 160° und 164°, circa 7,0 Cc.
3) Zwischen 165° und 168°, circa 2,5 Cc.
4) Zwischen 168° und 171°, circa 1,0 Cc.

No. 1 bestand hauptsächlich aus Essigsäure, wie die sehr schön ausgebildeten Krystalle mikroskopisch ergaben.

No. 2 wurde, wie die übrigen Fractionen, in Silbersalz verwandelt. In 0,353 Grm. Silbersalz fand sich

0,1948 Grm. Silber = 55,18 %; die Formel des buttersauren Silbers verlangt 55,38 %.

No. 3. Von 0,2596 Grm. Silbersalz erhielt man 0,1421 Grm. Silber oder 54,734 %.

No. 4. In 0,1581 Grm. Silbersalz waren 0,0827 Grm. Silber, entsprechend 52,308 %. Aus der Formel der Valeriansäure werden berechnet 51,67 % Silber.

So bestehen die bei der Zersetzung des Eiweisses während 29tägigen Luftabschlusses erhaltenen Säuren aus Essigsäure und Buttersäure zu ungefähr gleichen Theilen und aus Valeriansäure in geringer Quantität, während Propionsäure hier ebenfalls nicht nachzuweisen war.

Der von NH_3 und Säuren befreite braune Rückstand wurde auf dem Wasserbad eingeengt und jede krystallisirende Partie nach der jeweiligen Unterbrechung für sich auf dem Filter gesammelt. Auf diese Weise erhielt ich drei Portionen einer noch gelblichen Masse; die erste wog trocken 1,342 Grm., die zweite 7,048 und die dritte 6,33. Die erste enthielt schon mikroskopisch nur Formen, die für Tyrosin charakteristisch sind: lange Nadeln in dünne Büscheln gelagert, welche von einem gemeinsamen Punkt nach zwei entgegengesetzten Seiten hin divergiren. Doch vereinigte man die beiden ersten Portionen zur Umkrystallisation; durch Auflösen in heissem Wasser, Zusatz von NH_3 und Fällung mit Essigsäure bekamen wir ein schwach gelbliches Pulver (2,0 Grm.), womit die verschiedenen qualitativen Analysen auf Tyrosin gemacht werden konnten: nach Hoffmann gab Quecksilbernitrat damit eine rosarothe Färbung der Lösung, und die Piria'sche Probe ergab nach Behandlung mit H_2SO_4 etc. die schönste violette Färbung der Lösung. — Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelte sich ein deutlicher Phenolgeruch. Wir hatten also unzweifelhaft Tyrosin vor uns.

Die dritte Portion bildete, umkrystallisirt, ein schönes, weisses Pulver von Schüppchen, mikroskopisch sehr dünne, zarte sechseckige Tafeln, meist mit ungleichen Seiten und mit einander verwachsen. Die Elementaranalyse dieser Substanz zeigte, dass sie nicht Leucin, sondern Amido-

valeriansäure war, wie die zwei Kohlenwasserstoff- und die N-Bestimmung zeigen:

1) 0,3933 Grm. der Substanz lieferten 0,7374 CO_2 = 51,13 % C und 0,3332 Grm. H_2O, daraus berechnet 9,16 % H.

2) 0,3542 Grm. Substanz mit 0,0026 Asche ergab 0,6618 Grm. CO_2 resp. 51,31 % C und 0,2920 Grm. H_2O resp. 9,22 % H.

3) 0,1255 Grm. Substanz, aschefrei 0,1246, ergab bei 13° und 718 Barometerstand 13 Cctm. N oder 11,69 % N.

Die Formel der Amidovaleriansäure verlangt aber 51,28 % C, 9,40 % H und 11,96 % N.

Das wegen der Gewinnung dieser Substanz unberücksichtigt gebliebene, doch mikroskopisch constatirte Leucin war nur in geringer Quantität vorhanden. Von Tyrosin, Butalanin und Leucin haben wir also 14,72 Grm. oder 12,05 % vom Gesammteiweiss.

Von obigen Produkten befreit, lieferte die Lauge noch durch Fällung mit absolutem Alkohol eine durch den Syrup sehr verunreinigte, trocken pechartige Masse, welche äusserst langsam über H_2SO_4 trocknete, sehr hygroskopisch sich verhielt und 15,5 Grm. wog. Ich werde sie, obschon leucinhaltig, zu dem Rückstand hinzuzählen. Die noch mehrmals erfolglos in Angriff genommenen Peptone möglichst, d. h. bis zur dicken Extractconsistenz eingedampft, waren mit dem Rückstand 25,4 Grm. schwer. Der Rückstand beträgt also in toto 40,9 Grm. oder nach Abzug der 7,0 Grm. Asche 33,9 Grm. resp. 27,75 % des Eiweisses.

VII. Versuch. 28. Novbr. Morg. Dauer: 28 Tage.

Die 100,0 Grm. Eiweiss waren 24 Stunden lang bis auf 130° getrocknet und von etwaigen Keimen befreit worden, 1500 Cc. Aq. dest. und 6,0 Grm. frisches, alkalisch reagirendes Ochsenpankreas werden Morgens nach den bekannten Vorbereitungen zugesetzt. — Am 29. Nov. früh ist das Wasser der Abflussröhre schon über dem Quecksilber befindlich. Es werden täglich Gasproben gesammelt. Am 13. December war die Temperatur des Wasserbades

bis auf 50° gestiegen, doch ging der Process ruhig weiter vor sich. Am 25. December kündigt uns ein intensiver, das ganze Laboratorium erfüllender Gestank an, dass der Kolben gesprungen ist, gerade zur Zeit, wo der einen Monat dauernde Versuch unterbrochen werden sollte, aus welchem Grunde, konnte nicht ermittelt werden.

Was vom Liquidum gerettet werden konnte, diente dazu, sich zu versichern, dass nicht mehr Indol gewonnen werden kann, wenn man die Säuren zuvor durch (100,0 Grm.) Baryt in Lösung zu binden sucht. Nach der Extraction mit Aether erhielt ich etwa 3 Cctm. öliges, stark nach Indol riechendes Liquidum, jedenfalls aber unrein; denn beim Versuch, zu umkrystallisiren, bildeten sich keine Krystalle, sondern eine trübe opalescirende Flüssigkeit. Rauchende Salpetersäure erzeugte aber darin, wie früher, einen reichlichen rothen Niederschlag, welches die Anwesenheit von Indol doch constatiren liess.

Einer weiteren Behandlung unterzog ich natürlich die mit dem Wasser des Bades doch zum Theil vermischte Flüssigkeit nicht.

VIII. Versuch. 27. Dec. Mittags. Dauer: 13 Tage.

Verwendet wurden 200,0 Grm. Eiereiweiss oder getrocknet, aschefrei und nach Abzug der unzersetzt gebliebenen Substanz 108,25 Grm. 2000,0 Cc. gekochtes Aq. dest. und diesmal 3,0 Grm. der Bacterien haltenden Flüssigkeit vom Versuch VII, bei welchem die Retorte eben 2 Tage zuvor gesprungen war. Tags darauf erstreckte sich die Gasentwicklung bis in die Röhre und am 29. Dec. ist sie so stürmisch, dass sogar Eiweissstückchen die Röhre zu verstopfen drohen und mit einem Stück Drath den Gasen Platz verschafft werden muss. — Am 31. Dec. war die Flamme unter dem Wasserbad so verändert gefunden worden, dass die Temperatur auf 61° gestiegen war und die Gasblasen in äusserst kurzen Intervallen austraten, doch hörte der Process nicht auf.

Am 9. Januar 1877 wurde der Versuch unterbrochen.

Das Liquidum sah gelbgrünlich, trübe aus, verbreitete einen äusserst intensiven Indolgeruch und enthielt noch ziemlich viel unzersetztes Eiweiss in Stückchen. Es wurde daher decantirt, das Eiweiss auf Leinen gebracht, dann getrocknet, um es bei der Berechnung in Abzug zu bringen; es waren 33,0 Grm. davon. Von dem unter starkem Aufschäumen nach Barytzusatz erhaltenen salzsauren Destillat, 1200 Cc., lieferten nach 2 übereinstimmenden Analysen je 5 Cctm. 0,1505 Grm. Platin, entsprechend 0,021296 Grm. N, oder für die Gesammtquantität 5,1109 Grm. N, resp. 6,206 Grm. oder 5,733 % NH_3. Was nicht zur quantitativen Bestimmung diente, behandelte ich wie gewöhnlich zur Trennung des Salmiaks. Vom Aether blieben einige Tropfen öliger, gelber, alkalischer Flüssigkeit zurück, welche nicht unangenehm riecht und jedenfalls sehr schnell CO_2 absorbirt hatte, da diese bei der Behandlung mit HCl brausend entweicht. Die filtrirte und eingedampfte Flüssigkeit erstarrt zu einer wachsartig krystallinischen Masse von kleinen gelben Nadeln, welche, in das Platindoppelsalz umgewandelt, einen voluminösen hellgelben Niederschlag liefert. Die mikroskopisch noch nicht reinen Nadeln müssen noch umkrystallisirt werden und erst dann erhielt ich sehr schöne, grosse, leicht gelbliche Krystallblättchen, mikroskopisch rhombische Tafeln. Getrocknet reichte die Quantität gerade noch zu einer Platinbestimmung aus:

0,0734 Grm. Substanz gaben 0,0223 Grm. Platin oder 30,38 %.

Es scheint also hier die gleiche Substanz aus Eiweiss erhalten worden zu sein, welche Neneki bis jetzt an der Luft nur bei Gelatinefäulniss fand. In der genannten Festschrift über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei Luftzutritt hatte er in seinem Platinsalz (S. 16 l. c.) 30,17 % Platin, während das Platinsalz der Collidinbase von der Formel: $(C_8 H_{11} N)_2\, 2\,H\,Cl\,Pt\,Cl_4$ 30,16 % Platin verlangt.

Aus dem von NH_3 befreiten Retortenrückstand den $BaCO_3$ zu gewinnen, war dieses Mal eine umständlichere Arbeit; es war nämlich in der Hitze noch so viel gelöstes,

unzersetztes Eiweiss coagulirt, dass dasselbe mit dem Bariumcarbonat innig vermengt, eine Masse von Butterconsistenz auf dem Filter bildete. Nach mehrtägigem Waschen des Gemisches mit heissem Wasser wandelte ich das Bariumcarbonat in das lösliche Chlorbarium um, filtrirte und stellte mein $BaCO_3$ durch Fällung mit Ammoniumcarbonat wieder her. Getrocknet wog das kohlensaure Barium 23,25 Grm. Daraus lassen sich berechnen 5,19 Grm. oder 4,79 % CO_2 im Verhältniss zu der verbrauchten Eiweissmenge.

Auf dem Filter war noch unzersetztes Eiweiss, es betrug, zuerst auf Wasserbad, dann im Luftbad bis auf 110° getrocknet, 23,50 Grm., so dass ich mit der oben schon erhaltenen Partie 56,5 Grm. trocknes ungelöstes Eiweiss von den ursprünglichen 200,0 Grm. in Abzug zu bringen habe.

Das Destillat des mit H_2SO_4 (45,0 Grm.) versetzten, filtrirten und gewaschenen Rückstandes maass 3500 Cctm., wovon 154,5 zur Neutralisation der 20 Cctm. Normalnatronlauge verwendet wurden. Hierauf berechnet man für Buttersäure 24,92 Grm. oder 23,02 %, auf Essigsäure bezogen: 17,04 Grm. oder 15,74 % der Eiweissmenge.

Das aus dem Destillat durch Natronzusatz erhaltene Salz lieferte 3,63 Grm. trocknes krystallisirtes Natriumacetat: 0,4380 Grm. desselben verloren bei der Analyse 0,1729 Wasser oder 39,46 %; aus der Formel ergeben sich 39,70 % Krystallwasser. Ferner ergab das aus dem essigsauren Salz erhaltene Na_2SO_4: 0,2301 Grm., entsprechend 0,0745 Na, woraus sich für das Acetat 28,09 % berechnen lassen; die Formel $C_2H_3O_2Na$ verlangt 28,04 % Na.

Die vom Alkohol aufgenommenen fettsauren Salze lieferten nach Verjagung des Alkohols und Zersetzung durch H_2SO_4 11 Cctm. abgeschiedener Säuren, welche nach der ersten fractionirten Destillation und dem Trocknen so reducirt waren, dass man sich begnügen musste, die Guanamine daraus darzustellen. Es wurden die Krystalle der normal buttersauren und valeriansauren Salze getrennt

dargestellt, die Anwesenheit der Propionsäure war auch dadurch nicht constatirt worden.

Durch Einengen des nach Gewinnung der Säuren erhaltenen Rückstandes liessen sich 12,29 oder 11,45 % noch unreines Leucin gewinnen. Mehrmals, anfangs aus Wasser umkrystallisirt, später die letzte Krystallisation so dargestellt, dass das Leucin in möglichst wenig Wasser gelöst und mit gleichem Volumen Alkohol versetzt wurde, blieben 2 Fractionen zurück, welche jedoch beide Spuren von Asche enthielten. Unter dem Mikroskope erschienen die Krystalle als rosettenförmig gelagerte dünne Tafeln, welche sich nach dem Centrum zu schwach verjüngten; sie waren in beiden Fractionen geschmacklos. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. Krystallisation:

0,3020 Grm. angewandter Substanz mit 0,0032 Asche
CO_2 = 0,5932 Grm. = 54,14 % C
H_2O = 0,2569 „ = 9,55 „ H

II. Krystallisation:

0,3140 Grm. Substanz mit 0,0018 Grm. Asche
CO_2 = 0,6220 Grm. = 54,32 % C
H_2O = 0,2735 „ = 9,73 „ H.

Leucin aber verlangt:
54,96 % C und
9,92 „ H.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Substanz rein war, und nur mit einer geringen Menge einer C-ärmeren Amidosäure, wahrscheinlich Butalanin, vermengt.

Nach Fällung des die Peptone sammt Rückstand haltenden Syrups mit Alkohol zeigte eine mit ihnen auf's Innigste vermischte faserig filzige Masse mikroskopisch Leucinkrystalle in grosser Menge; sie jedoch von den Peptonen zu trennen, war ganz unmöglich; das Gemisch wurde, so weit thunlich, d. h. bis zur dicken Extractconsistenz, eingedickt, so dass ich 63,5 Grm. davon erhielt, oder nach Abzug der Asche 57,25 Grm. oder 52,89 % vom Gesammteiweiss.

C. Untersuchung der bei Luftausschluss in den verschiedenen Lösungen thätigen Pankreasbacterien.

Wie ich früher andeutete, betrachtete ich meine Vorrichtung zur Herstellung des Luftabschlusses anfangs mit etwas Misstrauen und gab mich erst damit zufrieden, als ich jede andere Construction als zu complicirt und doch unvollkommen verwerfen musste. Ich habe also in meinen Versuchen bei der Einführung des Pankreas den Kolben öffnen müssen, aber ich beschloss, den Apparat durch Anstellung einer Reihe von Controlversuchen zu prüfen. Sie sollten mir zugleich, in Verbindung mit den Hauptversuchen, die Gelegenheit darbieten, die Entwicklung der niederen Organismen bei Luftausschluss näher in's Auge zu fassen.

Gegen das Lüften des Pfropfens, nachdem das Liquidum durch langes Sieden frei von etwaigen Organismen erhalten worden war, konnte wohl der erste Einwand gerichtet werden, dass die Keime während des Lüftens von der Luft und nicht von dem Pankreas herrühren möchten.

Um diese Ansicht zu widerlegen, wurde, wie bei den späteren Controlversuchen, ein ganz ähnlich den früheren, nur in bedeutend verkleinertem Maassstabe eingerichteter Kolben mit gekochter und filtrirter Candiszuckerlösung (10 : 150,0 Grm.) gefüllt, als eine erwiesener Maassen durch die Pankreasbacterien am schnellsten angegriffene Substanz. Nach dem Erkalten wurde der Pfropfen 3 Minuten lang entfernt, dann, unter Erhaltung des vollständigen Ausschlusses der Luft im Rohre, wieder aufgesetzt. Während 10 Tagen, d. h. so lange der Kolben bei der Temperatur von 40° gelassen wurde, trat weder Gasentwicklung, noch Trübung, noch Bacterienbildung in der Lösung auf. Ganz das gleiche ergab sich für Gelatine bei Hauptversuch V; obschon gleich behandelt wie obige, blieb sie 6 Tage lang unverändert, geruchlos, frei von jeder Gasbildung, bis ich schliesslich Pankreas zusetzte. Konnten also auch möglicher Weise bei diesem raschen Zusatz der Drüse Keime aus der Luft in den Kolben gelangen, so

waren sie doch nicht im Stande, meine Lösungen zu zersetzen; Fäulniss trat nur ein, wenn ich Pankreas eingeführt hatte. Dieses Ergebniss stimmt auch mit den ausgezeichneten Resultaten von Tiegel[1]) überein, nach welchen namentlich in der Pankreasdrüse die Bacterienkeime normaler Weise vorkommen.

In zweiter Linie musste ich versuchen, ob Gasentwicklung und Zersetzung ausbleiben, wenn durch Mitkochen des Pankreas jede Entfernung des Pfropfens nach Füllung des Kolbens unnöthig würde; mit anderen Worten, ob bei vernichteten Fäulnisskeimen die Gegenwart anderer Drüsenbestandtheile in so geringer Quantität eine Zersetzung bedingen kann, oder nicht.

Nach 16 Minuten heftigen Kochens einer ebenfalls schon durch Kochen bereiteten Zuckerlösung mit frischen Drüsenstückchen war das Liquidum auf die Hälfte des Volumens reducirt. Als das Vacuum durch das siedende Wasser ersetzt worden war, blieb der Kolben vom 20. Nov. bis 2. December 1876, ohne die geringste Veränderung darzubieten: die Lösung war wasserklar, süss, enthielt keine Bacterien, mit einem Wort: bei fehlenden oder zerstörten Organismen (resp. ihrer Keime) tritt bei Luftabschluss auch keine Zersetzung ein.

Eigenthümlich verhielt es sich mit einem anderen Controlversuch: Als ich aus dem Innersten einer Drüse vom vorigen Tage ein Stück 7 Minuten lang in der Lösung mitgekocht und den Luftabschluss hergestellt hatte, war ich am anderen Morgen nicht wenig erstaunt, die Gasentwicklung in vollem Gange anzutreffen; die Drüse befand sich unten; sie war offenbar nicht lange genug mitgekocht worden und blieben trotz der lange einwirkenden hohen Temperatur gewisse Formen lebensfähig. Nach 9 Tagen, als die Gasentwicklung fast gänzlich aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit mikroskopisch untersucht. Der Befund schien mir so interessant, dass ich

[1]) Ueber Coccobacteria septica im gesunden Wirbelthierkörper, Virchov's Arch. 1874, Bd. **60**, S. 453.

eine Zeichnung dieser hier so homogen aufgetretenen Gebilde entworfen habe (s. Fig. III). Zur Untersuchung wurde eine Immersionslinse Obj. VII mit Ocular III von Seibert verwendet. Herrn Prof. Dr. Valentin, welcher mir dieses Mikroskop bereitwilligst zur Verfügung stellte, spreche ich hier meinen besten Dank aus.

Es sind reine, helle Stäbchenformen von kaum 0,56 Mikrom. Breite, meistens 4—8 Mikrom. Länge, welche einzeln selbständige, schlängelnde Bewegungen nach vor- und rückwärts ausführen, indem sie sich bisweilen schwach krümmen; doch waren die meisten mit einander, entsprechend der Längsaxe zu geraden, krummen, zickzack- oder treppenartigen Ketten von 2 bis 12 und mehr Gliedern verbunden, welche langsam und wie ein Stück mit dem Strome der Flüssigkeit zu gehen schienen. Ich glaube hiermit die Desmobacterienform Bacillus subtilis Cohn oder das Buttersäureferment Pasteur's[1]) aus dem Pankreas von anderen Arten isolirt zu haben und zwar bei vollkommenem Luftabschluss.

Die zersetzte Zuckerlösung, in welcher diese Bacillen entstanden, war leicht trübe und entwickelte einen deutlichen Geruch nach Buttersäure.

Es ist mir im Laufe dieser Untersuchungen aufgefallen, dass ich die Sporenbildung des Bacillus constant in allen meinen Eiweiss- und Gelatinelösungen, wie Nencki bei Luftzutritt, so vorherrschend fand, dass diese Köpfchengebilde den weitaus grössten Theil des Gesichtsfeldes einnehmen (Fig. I), während sie in analogen Versuchen mit weissem Candiszucker und Milchzucker nie auftreten. Bei den am längsten dauernden Versuchen mit Eiweiss und Gelatine fanden sich viele Sporen isolirt, oft zu ganzen Haufen vereinigt, die Fäden mit einzelnen derselben noch in Zusammenhang, aber wie abgebrochen, äusserst zart und durchsichtig; andere enthielten noch mehrere dieser Sporen (Coccos in Bacteria, Billroth), welche offenbar aus dem concentrirten Protoplasma der Stäbchen her-

[1]) Beiträge zur Biol. der Pflanz. Cohn, I. Bd. 1875, S. 175.

vorgegangen waren. Von solchen Bacillen mit Dauersporen spricht schon Cohn l. c. I. Bd., S. 176, dann später noch II. Bd. 2. Heft. Mit seiner im ersten Band gegebenen Abbildung (Taf. III) dieser unter ganz anderen Verhältnissen beobachteten Gebilde stimmt die meinige ziemlich überein.

Bemerken will ich noch, dass diese Bacillen mit ihren Köpfchen, besser Sporen, nach zweistündigem Schütteln der zersetzten Eiweisslösung mit Aether (Versuch VI, behufs Gewinnung des Indols) ihr Aussehen vollkommen bewahrt hatten und noch mehrere Tage nachher gleich beweglich gefunden wurden. Von manchen wird angenommen, dass das starke Lichtbrechungsvermögen der Köpfchen dieser Bacterien durch einen Fettgehalt bedingt sei; von einer Entfernung dieses hypothetischen Fettes durch Schütteln mit Aether war also hier nichts zu bemerken.

Um auf die Bacterien der Zuckerlösungen zurückzukommen, muss ich vorausschicken, dass ich eine Reihe von 7 Hauptversuchen mit feinstem weissem Candis- und Milchzucker gleichzeitig mit den eben behandelten vorgenommen habe. Sie sind in der gleichen Vorrichtung ausgeführt worden, wie für Eiweiss und Gelatine bei Luftausschluss ausgeführt worden; auch die Lösungsverhältnisse waren die gleichen, nur ergab sich, dass ich schon bei der Beschickung des Kolbens für die Neutralisation der nach und nach gebildeten Säuren sorgen musste, was durch Kochen von $CaCO_3$ mit der Lösung erreicht wurde. Der Process scheint, obgleich früh beginnend und anfangs sehr stürmisch, in den späteren Zeiten ebenso wie bei Eiweiss und Gelatine langsam zu verlaufen. Ich muss hier von der Aufzählung der in dieser Richtung hin angestellten Versuche mit der Analyse der Produkte abstrahiren. Es sei nur erwähnt, dass ich jeweilen bei totaler Abwesenheit von Hefe durch Destillation eine alkoholisch riechende farblose Flüssigkeit erhielt, welche, mit Jod und Alkali behandelt, die sechseckigen Tafeln des Jodoforms lieferte. Ich bin geneigt, die bald erlahmende Thätigkeit der

organisirten Pankreasfermente in Zuckerlösungen auch der zunehmenden Bildung von Alkohol zuzuschreiben. Aus beiden Zuckerarten erhielt ich geringe Mengen von Milchsäure, und zwar Gährungsmilchsäure, und von normaler Buttersäure.

Um so interessanter sind die hier aufgetretenen Organismen; sie wurden zur Vergleichung mit denjenigen der Proteïnstoffe in Fig. II abgebildet, wie sie aus ganz frischem Pankreas nach 6tägigem Aufenthalt in reiner Candiszuckerlösung ohne Kalkzusatz entstanden. Die anfänglich sehr starke Gasentwicklung, wobei Wasserstoffgas frei wurde, hatte nach dieser Zeit total aufgehört, doch waren die sich senkenden Organismen, welche man, beiläufig gesagt, leicht auf einem Filter sammeln konnte, noch beweglich.

Sie bestehen hauptsächlich aus sehr langen, vielfach gewundenen oder, besser gesagt, gekräuselten, rosenkranzähnlichen Ketten von Meso- und Megacoccos (0,5—1,1 Mikrom.), welche oft einen Uebergang in die Stäbchenform darbieten, daher zuweilen eigentlich Streptobacterienketten repräsentiren. Die erst erwähnten Ketten liessen sich wohl am besten nach Cohn als Torulaform bezeichnen, obschon die eigenthümliche ruckweise Bewegung, welche jeweilen ein ganzer Abschnitt der Kette, oder aber mehrere Individuen derselben, wie um ein Gelenk vornehmen, ihre Classification unter die Kugelbacterien vielleicht nicht gestattet.

Eigenthümlicher Weise habe ich diese Form von Organismen in mehreren frischen Eiterflüssigkeiten in sehr zahlreicher Menge (aber nicht so lange Ketten bildend) vorgefunden, welche, oft vollständig geruchlos, längere Zeit im Körper verweilt hatten und schliesslich durch Punction entleert wurden; sie hatten sich ebenfalls bei Luftabschluss entwickelt.

Eine weitere Ausbildung der Ketten in reinen Zuckerlösungen wird durch die immer saurer werdende Reaction schliesslich verhindert, doch in frische Zuckerlösungen gebracht (Controlversuch) verändern sie sich in so weit, dass

die Coccos zu dicken, aber kurzen Bacterien werden, die Coccoskette zu einer Bacterienkette von einzelnen breiten Stäbchen. Was aus diesen wird, konnte nicht verfolgt werden.

Bei Cohn[1]) habe ich eine wenigstens ähnliche Zeichnung finden können, doch hat sie Verzweigungen, welche bei meinen Versuchen nie zu beobachten waren. Gleichzeitig fanden sich einige wenige leptothrixartige zarte Fäden, nach Cohn also noch ungegliederte Bacillusformen, doch nie mit Sporen.

Dieses wesentlich verschiedene Verhalten der Bacillen in meinen Medien führt mich zu dem Resultat, dass diese Gebilde bei Luftausschluss erst in N-haltigen Substanzen zu ihrer vollständigen Entwicklung gelangen. Finden sich diese Stoffe in reichlichem Maasse vor, so gedeihen auch die Bacillen am besten, sie bringen es nach einer gewissen Zeit bis zur Bildung von Sporen, während sie in Zuckerlösungen unter sonst gleichen Verhältnissen auf der Stufe der Stäbchenform verharren und sich höchstens durch Theilung vermehren.

Hiernach (ich setze mit Cohn voraus, dass nur die Bacillen bis jetzt diese Sporenbildung aufweisen) würde nicht, entgegen der in den Beiträgen zur Biologie der Pflanzen Bd. II ausgesprochenen Ansicht, im ungehinderten Zutritt der Luft zu den Ernährungsflüssigkeiten, sondern in der Qualität der letzteren das für Wachsthum und Sporenbildung der Köpfchenbacterien bedingende Moment zu suchen sein. Bei Luftzutritt dagegen wird bedeutend schneller ihre zersetzende Thätigkeit auf diese Substanzen ausgeübt.

Zusammenstellung und Vergleichung der Fäulnissprodukte an der Luft und bei Luftausschluss.

Von den bei diesen Versuchen auftretenden Gasen habe ich bis jetzt absichtlich nur andeutungsweise ge-

[1]) Biol. der Pflanz., Cohn, Bd. I, Taf. III, Fig. 5.

sprochen, weil ich es für gerathener hielt, beide Substanzen in dieser Beziehung mit einander zu vergleichen. Es sind zwar genaue Analysen der bei der Fäulniss von Fibrin entstehenden Gase von Hüfner[1]) gemacht worden, zur Vergleichung mit denjenigen, welche in Folge der Einwirkung des ungeformten Pankreasfermentes auftreten sollten. Er fand im ersten Fall CO_2, N und H, neben Spuren von stinkenden Gasen; bei Ausschluss sämmtlicher Organismen aber nur CO_2, welche dagegen nicht der Einwirkung des Fermentes zuzuschreiben ist, sondern der Diffusion der Gase, da bei möglichstem Luftausschluss nur Spuren davon entstehen. Ferner hat Kunkel[2]) grössere Quantitäten Bauchspeicheldrüse auf Fibrin einwirken lassen, so dass sich die Gasanalysen auf Fibrin und Drüseneiweiss zugleich beziehen. Er fand CO_2, H, H_2S. CH_4 und N. Grehant[3]) kam zu ähnlichen Resultaten für Blutfibrin. Von Analysen der Gase, welche bei der Zersetzung von Eiereiweiss oder Gelatine entwickelt werden, habe ich nichts finden können; desshalb habe ich mich auch entschlossen, das Wenige mitzutheilen, welches hier beobachtet wurde. Ich habe mich leider darauf beschränken müssen, die Menge der durch KHO absorbirbaren und nicht absorbirbaren Gase zu bestimmen, wobei das von Tag zu Tag wechselnde Verhältniss besonders klar zur Anschauung kommt.

Das im Eudiometer aufgefangene Gas liess man etwa 2 Stunden über Quecksilber der Zimmertemperatur ausgesetzt, dann brachte man ein Stück frisches KHO in die Röhre; sofort stieg das Quecksilber; am folgenden Tage wurde abgelesen und berechnet. Das Kali war gewöhnlich rosaroth gefärbt; durch eine Säure wurde daraus die CO_2 mit den stinkenden Gasen in Freiheit gesetzt. Beim Eiweiss war der Geruch derselben vorzüglich derjenige von reinem H_2S, bei der Gelatine dagegen ähnlich dem CS_2. —

[1]) Journ. f. prakt. Chemie v. Kolbe Bd. **11**, S. 55.
[2]) Verhandlg. d. phys. med. Ges. Würzburg, N. F., S. 134.
[3]) Gazette méd. 1874.

Während bei der Eiweissfäulniss Wasserstoff durch Verpuffen der austretenden Gasblasen, wie der nicht absorbirten Eudiometermengen nachgewiesen werden konnte, fehlte diese Erscheinung total bei der Gelatinefäulniss.

Wenn die Werthe für die Gasproben der Gelatine viel gleichmässiger ausfielen als für das Eiweiss, so hängt dies davon ab, dass die Gelatine sich vollständig gelöst befand, das Eiweiss dagegen erst allmählich und unregelmässig zur Lösung kam. Wo für die letzte Substanz Schwankungen in den Zahlen vorkommen, war der Kolben etwas geschüttelt worden; später wurden eben dieses nöthigen Umstandes wegen keine Proben mehr aufgefangen.

Gase der Gelatinefäulniss.

Versuch V, 27. Dec.

Datum.	Aufgefangen.	Nicht absorbirt.	Absorbirt in %	Nicht absorb. in %	Tag der Gasentwicklg.
Januar 2.	41,0 Cc.	2,0 Cc.	95,12	4,88	II.
3.	62,5	1,5	97,60	2,40	III.
4.	52,5	1,0	98,09	1,91	IV.
5.	60,0	1,0	98,33	1,67	V.
6.	—	—	—	—	VI.
7.	45,0	0,5	98,80	1,20	VII.

Die folgenden Proben durch KHO vollständig absorbirt.

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, dass bei der Gelatine die ersten Gasproben erst vom 4. oder 5. Tag hinweg gesammelt werden konnten, weil die Entwicklung zum Auffangen hinreichender Mengen viel später erfolgte, als bei den Eiweissversuchen. Ausser dieser einen Untersuchung für Gelatine wurden mehrere andere mit gleichem Resultate vorgenommen.

Gase der Eiweissfäulniss.

Versuch VI, 20. Nov.

Datum.	Aufgefangen in Cctm.	Nicht absorb. in Cctm.	Absorbirt in %.	Nicht absorb. in %.	Tag der Gasentwicklg.
Nov. 22.	34,0	9,0	73,53	26,47	II.
23.	34,0	6,5	80,88	19,12	III.
24.	44,0	7,0	84,09	15,91	IV.
25.	—	—	—	—	V.
26.	20,5	3,0	85,36	14,64	VI.
27.	18,5	0,5	97,30	2,70	VII.
28.	39,0	2,0	94,87	5,13	VIII.
29.	46,0	3,0	93,48	6,52	IX.
30.	—	—	—	—	X.
Dec. 1.	34,0	2,0	94,12	5,88	XI.
2.	25,5	1,0	96,08	3,92	XII.
3.	40,0	1,0	97,50	2,50	XIII.

Versuch VII, 28. Nov.

Datum.	Aufgefangen in Cctm.	Nicht absorb. in Cctm.	Absorbirt in %.	Nicht absorb. in %.	Tag der Gasentwicklg.
Nov. 29.	85,0	58,5	31,17	68,83	I.
30.	67,0	26,0	61,19	38,81	II.
Dec. 1.	41,5	5,5	86,77	13,23	III.
2.	—	—	—	—	IV.
3.	51,5	6,0	68,93	31,07	V.
4.	44,5	4,5	89,89	10,12	VI.
5.	62,0	7,5	87,90	12,10	VII.
6.	90,0	7,0	92,22	7,78	VIII.
7.	60,0	4,5	92,50	7,50	IX.
8.					X.
9.	71,0	3,0	97,77	4,23	XI.
10.					XII.
11.	71,5	2,0	97,20	2,80	XIII.
12.					XIV.

Ich glaube hier erwähnen zu müssen, dass auch in Versuch VIII, in welchem keine Drüse, sondern nur Bacterienflüssigkeit zur Einleitung der Zersetzung diente, die Gasentwicklung, wie in den früheren Versuchen, in den

ersten 24 Stunden erfolgte. Die Zusammensetzung der Gase verhielt sich ferner so, dass z. B. am 3. Tag 16,09 % absorbirter Gase auf 83,91 % nicht absorbirter kamen, am 8. aber das Verhältniss sich schon so umkehrte, dass 80,64 % absorbirten und nur 19,36 % nicht absorbirten, verpuffenden Gases gefunden wurden.

Mehr Zahlen anzuführen scheint mir überflüssig; die procentische Zusammensetzung ergiebt einen recht charakteristischen Unterschied zwischen beiden Substanzen. Bei der Zersetzung von Eiweiss treten CO_2 und H auf, bei der Gelatinefäulniss schon im Beginn fast nur CO_2, daneben wahrscheinlich etwas N, aber kein H-Gas.

Stinkende Gase kommen bei beiden Processen regelmässig, doch nicht gleich anfangs vor. In beiden Fällen nimmt das Volumen der CO_2 täglich zu, dafür die durch KHO nicht absorbirbaren, theils brennbaren, theils indifferenten Gase ab.

Mit Rücksicht auf die Resultate dieser Gasuntersuchungen für N-haltige Körper, welche der Fäulniss unter Luftausschluss anheimfallen, ist, glaube ich, erwiesen, dass die in so reichlichem Maasse auftretende CO_2 als ein durch die Fäulniss, durch die Einwirkung der geformten Fermente auf diese Substanzen entstehendes Zersetzungsprodukt anzusehen ist, da einerseits eine Gasdiffusion hier nicht möglich ist, andererseits Hüfner nachgewiesen hat, dass durch ungeformtes Pankreasferment allein keine CO_2-Bildung bedingt wird.

Es ist mithin in höchstem Grade wahrscheinlich, dass die in den sauerstofffreien Darmgasen reichlich vorhandene CO_2 und der Wasserstoff der Zersetzung von Eiweisskörpern und Kohlenhydraten durch die daselbst immer thätigen Bacterien zuzuschreiben ist, während aus den leimgebenden Stoffen kein H im Darme entsteht.

In Folgendem gebe ich noch eine Uebersicht der übrigen Produkte der Gelatine und des Eiweisses mit Zusammenstellung der in den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Werthe. Die Classification erfolgt vor Allem nach der Dauer jedes einzelnen Versuches und sind die

erhaltenen Werthe in Grammen und in Procenten der trocknen, aschefreien Substanzen angegeben.

Produkte der Gelatinefäulniss.

	II. Versuch nach 11 Tagen.		V. Versuch nach 16 Tagen.		III. Versuch nach 19 Tagen.	
NH_3	9,83 Grm.	5,99 %	10,65 Grm.	8,63 %	9,82 Grm.	10,68 %
CO_2	17,06 „	10,39 „	9,56 „	7,74 „	5,27 „	6,38 „
Buttersäure	55,75 „	33,93 „	43,66 „	35,37 „	26,15 „	31,67 „
Glycocoll	5,54 „	3,37 „	2,50 „	2,03 „	7,33 „	8,88 „
Isolirte Produkte	88,18 Grm.	53,68 %	66,37 Grm.	53,77 %	48,57 Grm.	57,61 %
	für 164,27 Grm.		für 123,43 Grm.		für 82,58 Grm.	

In erster Linie fällt auch hier gleich auf, dass die Menge des NH_3 proportional mit der Dauer des Versuchs zunimmt, gleichzeitig aber diejenige der CO_2 abnimmt. Wie sich aus den Tabellen für die Gase ergiebt, bieten diese Produkte daselbst gerade das entgegengesetzte Verhalten dar; die frei werdende CO_2 nimmt täglich auf Kosten der nicht durch KHO absorbirbaren Gase zu.

Doch bleibt die Menge der erhaltenen CO_2 und des NH_3 durch alle Versuche hindurch die gleiche und beträgt durchschnittlich 16,60 % der trocknen, aschefreien Gelatine.

Bezüglich der Fettsäuren und des Glycocolls stösst man hier auf einige Unregelmässigkeit, obschon die Tendenz einer Zunahme der Fettsäuren mit der vollständigeren Zersetzung nicht zu verkennen ist. Von ihnen sind als bei Luftabschluss gebildet, mit Sicherheit wieder Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure nachgewiesen worden; doch sind ihre Mengen so gering, dass die Versuche in grösserem Maassstabe vorgenommen werden müssen, um ihre absoluten Mengen einzeln bestimmen zu können.

Das Glycocoll ist ebenfalls ein Produkt der Gelatinefäulniss bei Luftabschluss. Auffallend ist die grosse Menge des Glycocolls in Versuch III, wo ich nach

19 Tagen, ungefähr wie bei Luftzutritt nach 5 Tagen, 8,88 % davon erhielt.

Als bei der Gelatinefäulniss noch nicht isolirtes Produkt fand sich unter den gegebenen Bedingungen einmal Leucin vor (Versuch II). Bei Luftzutritt war dies nie der Fall; schon nach 17 Stunden fand Nencki (l. c. S. 10) kein Leucin mehr, während es bei Ausschluss der Luft noch nach 11 Tagen constatirt wurde, später aber nicht mehr.

Während Indol eben so wenig wie bei Luftzutritt aus Gelatine entsteht, ist wieder eine der Collidinbase analog sich verhaltende Substanz isolirt worden, deren minimale Ausbeute aber hier keine Analyse zuliess.

Noch möchte ich bemerken, dass nach Eindampfen des die fettsauren Salze enthaltenden Destillats der höchst widerwärtige Geruch der von Dr. Brieger aus den menschlichen Fäces isolirten Substanz bemerkbar wurde.

Eine gewisse Uebereinstimmung der Zahlen zeigen je ein Versuch an der Luft und bei Abwesenheit derselben, bei der Vergleichung der erhaltenen Werthe mit einander. Sie ist um so bemerkenswerther, als hier nur ganz geringe Quantitäten Pankreas genommen wurden und auch zu jedem Versuch nur die Hälfte bis $^1/_5$ der Gelatinemenge zur Verwendung kam:

Luftzutritt (Vers. No. 4) nach 5 Tagen, Nencki S. 13.		Luftausschluss (Vers. 3) nach 19 Tagen.
9,10 %	NH_3	10,67 %
4,60 „	CO_2	6,38 „
28,50 „	Buttersäure.	31,67 „
9,13 „	Glycocoll.	8,88 „
Aus 432,0 Grm.		Aus 82,58 Grm.

trockner, aschefreier Gelatine.

Stände uns eine noch grössere Auswahl von Versuchen verschiedener Dauer zu Gebote, so würden sich gewiss noch besser übereinstimmende Zahlen zur Vergleichung finden lassen; doch genügt dieses Beispiel, in Verbindung mit den oben erörterten Thatsachen, vollkommen, um den Schluss zu rechtfertigen, dass bei verhindertem Luftzutritt

der Fäulnissprocess der Gelatine viel langsamer vor sich geht, als an der Luft. Wiederholte Untersuchungen werden auf diese Weise eine bessere Einsicht in diese complicirten Vorgänge gestatten.

Was die Eiweissversuche betrifft, so begegnet man bei Anstellung genauer quantitativer Bestimmungen um so grösseren Schwierigkeiten, je kürzer die Einwirkung des organisirten Fermentes auf das Eiweissquantum dauert, weil die Trennung der noch unzersetzten, aber gelösten Eiweissmengen von den secundären Produkten schwieriger wird.

Produkte der Eiweissfäulniss.

VIII. Versuch nach 13 Tagen.			VI. Versuch nach 29 Tagen	
6,21 Grm.	5,73 %	NH_3	13,23 Grm.	10,83 %
5,19 „	4,79 „	CO_2	6,42 „	5,26 „
24,92 „	23,02 „	Buttersäure.	42,58 „	34,86 „
12,29 „	11,45 „	Leucin, Tyrosin, Butalanin.	14,72 „	12,05 „
57,25 „	52,89 „	Rückstand.	33,90 „	27,75 „
105,86 Grm.	97,88 %	Isolirte Produkte für Eiweiss, trocken und aschefrei.	110,85 Grm.	90,75 %
von 108,25 Grm.			von 122,15 Grm.	

Aus diesen Versuchen über Fäulniss von Eiereiweiss ergeben sich, gegenüber den entsprechenden bei Luftzutritt, nur geringe Unterschiede bezüglich der Quantität der gewonnenen Produkte, wie untenstehende Tabelle zeigt. Hinsichtlich ihrer Qualität dagegen sind einige Ergänzungen zu machen, doch bleibt, wie bei der Gelatine, die Hauptsache die, dass der ganze Process bedeutend in die Länge gezogen wird.

Luftzutritt (Vers. No. 2) nach 8 Tagen, Nencki S. 22.		Luftausschluss (Vers. VI) nach 29 Tagen.
11,00 %	NH_3	10,83 %
5,37 „	CO_2	5,26 „
32,65 „	Buttersäure.	34,86 „
3,55 „	Leucin etc.	12,05 „
Aus 175,0 Grm.		Aus 122,11 Grm.

trocknes, aschefreies Eiweiss.

Kohlensäure, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren sind auch hier constante Produkte; mehr als $^2/_3$ derselben bestehen am Ende der Zersetzung aus Essigsäure und Buttersäure zu gleichen Theilen und kaum $^1/_3$ aus Valeriansäure. In früheren Stadien ist ebenfalls die Anwesenheit aller drei Säuren constatirt, und zwar während blos Bacterien und keine Pankreassubstanz ihre Wirkung entfalteten.

Interessant ist das Auftreten der Amidovaleriansäure in Versuch VI; sie wurde bisher von Gorup-Bésanez[1]) aus dem Ochsenpankreas isolirt, scheint also nach jetzigem Befunde neben Leucin, als Fäulnissprodukt des Eiweisses aufzutreten und ist vielleicht früher wegen seines ziemlich ähnlichen Verhaltens häufig für Leucin gehalten worden. Letzthin fand sie auch Schützenberger[2]) unter den Spaltungsprodukten des Eiweisses durch Barythydrat.

Auch Tyrosin ist im gleichen Versuch dargestellt worden, aber trotz seiner Bildung haben wir gleichwohl Indol bekommen und zwar in ziemlich gleicher Quantität, wie es bei Luftzutritt (Nencki) der Fall war. Versuch VII lehrt, dass es zu seiner Gewinnung nicht von Vortheil ist, die Säuren vor der Extraction mit Aether an Baryt zu fixiren.

Einmal erhielt ich merkwürdiger Weise (Versuch VIII) die sonst aus der Gelatine gewonnene Base, deren Zusammensetzung, nach der Platinbestimmung zu urtheilen, mit der collidinähnlichen, welche sonst bei Luftzutritt aus der Gelatine von Nencki zuerst dargestellt wurde, übereinstimmt.

Schon aus der Betrachtung dieser Zersetzungsprodukte allein ergiebt sich, vielleicht in noch prägnanterer Weise, als bei der Gelatine das langsamere Fortschreiten der Fäulniss, der Zersetzung durch die geformten Fermente, bei Luftausschluss.

Fassen wir in Kürze die Hauptpunkte dieser Arbeit zusammen, so gelangen wir zu folgenden Resultaten:

---

[1]) Kolbe, org. Chemie Bd. I, S. 880.
[2]) Bulletin de la société chim. 1875.

1) Die Zersetzung N-haltiger Substanzen und der Kohlenhydrate durch die Bacterien des Pankreas ist eben so wohl bei Luftausschluss, wie an der Luft möglich.
2) Doch schreitet der Process ganz bedeutend langsamer vorwärts; eine vollständige Zersetzung nimmt ungefähr sechs Mal so viel Zeit in Anspruch bei Ausschluss der Luft, als bei freiem Zutritt derselben.
3) Die gebildeten einfacheren chemischen Verbindungen sind in beiden Fällen die gleichen. Auch in quantitativer Beziehung ist der Unterschied gering. Interessant ist das Auftreten von Tyrosin aus Eiweiss nach 29tägiger, und von Leucin aus Gelatine nach 11tägiger Einwirkung. Bei so langer Fäulniss an der Luft wurden diese Substanzen nicht mehr erhalten. Es ist dies ein weiterer Beweis, dass bei Luftausschluss die Oxydationsvorgänge viel schwächer sind.
4) Bei der Gelatinefäulniss entstehen nur minimale Mengen durch KOH nicht absorbirbarer Gase.
5) Die Menge der CO_2 nimmt unter den gasförmigen Produkten des Eiweisses und der Gelatine täglich zu.
6) Die Pankreasbacterien sind Anaërobien, d. h. sie können sich unter Umständen ohne Luft entwickeln und weiter existiren.
7) Zur vollständigen Entwicklung der sogen. Köpfchenbacterien ist der Luftzutritt gar nicht nothwendig, wohl aber die Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen; in reinen Zuckerlösungen entstehen sie aus den Pankreaskeimen nicht.

Nencki's physiolog. chem. Laboratorium in Bern.

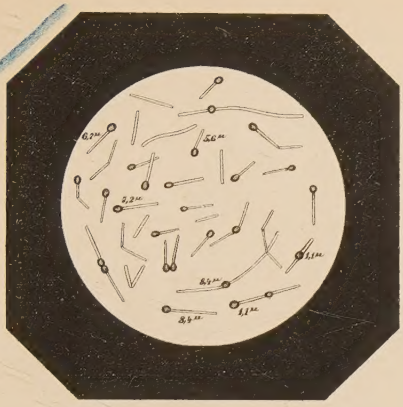
Figurenerklärung.

Fig. I. Köpfchenbacterien, Entwicklungsstufe des Bacillus subtilis Cohn, nach 29tägiger Zersetzung von Eiweiss durch Pankreas bei Luftausschluss (Versuch VI).

Fig. II. In Form von Torulaketten Cohn, angeordnete Meso- und Megacoccos aus einer Rohrzuckerlösung nach 6tägiger Zersetzung durch Pankreas bei Luftausschluss.

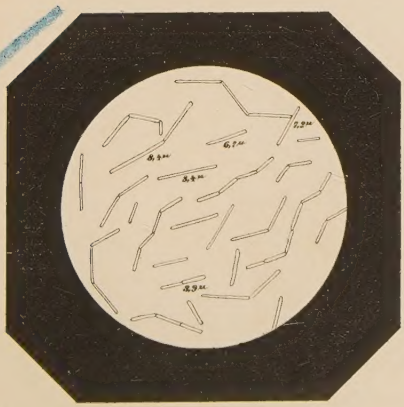
Fig. III. Bacillus subtilis Cohn, ohne Sporen, isolirt entstanden nach Kochen von einen Tag altem Pankreas in einer Rohrzuckerlösung bei Luftausschluss.

Seibert's Immersionssystem, Obj. VII, Ocular III.
Vergrösserung 1150.



I.

II.



III.

Lith. u. Druck v. E. N. Strauchberger, Leipzig.